

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-228327

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月24日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

F I

A 6 1 K 6/06  
6/08A 6 1 K 6/06  
6/08A  
H

審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願平10-51264

(22) 出願日 平成10年(1998) 2月18日

(71) 出願人 000181217

株式会社ジーシー

東京都板橋区蓮沼町76番 1 号

(72) 発明者 中瀬古 恒

東京都板橋区蓮沼町76番 1 号 株式会社ジ  
ーシー内

(74) 代理人 弁理士 野間 忠之

(54) 【発明の名称】 歯科用ペースト系ガラスアイオノマーセメント組成物

## (57) 【要約】

【課題】 従来、粉成分と液成分とで構成されていた歯科用ガラスアイオノマーセメント組成物を、ペースト化し、第1ペーストと第2ペーストとの両ペーストを混合することにより硬化する構成とすることによって、簡便な操作で練和が可能であり、術者により硬化物の特性のバラツキが無い歯科用ペースト系ガラスアイオノマーセメント組成物とする。

【解決手段】 歯科用ガラスアイオノマーセメント組成物を、 $\alpha$ - $\beta$ 不飽和カルボン酸重合体と水と $\alpha$ - $\beta$ 不飽和カルボン酸重合体と反応しない充填材とを組み合わせで作製した第1ペーストと、フルオロアルミノシリケートガラス粉末と酸基を持たない重合性モノマーとを組み合わせで作製した第2ペーストとで構成し、更に第1ペースト、第2ペーストの少なくとも一方に重合触媒を含む構成とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 第1ペーストが、 $\alpha$ - $\beta$ 不飽和カルボン酸重合体と、水と、前記 $\alpha$ - $\beta$ 不飽和カルボン酸重合体と反応しない充填材とから成り、第2ペーストが、フルオロアルミニノシリケートガラス粉末と、酸基を持たない重合性モノマーとから成り、前記第1ペーストと前記第2ペーストの少なくとも一方に、重合触媒を含むことを特徴とする歯科用ペースト系ガラスアイオノマーセメント組成物。

【請求項2】 第1ペーストが、 $\alpha$ - $\beta$ 不飽和カルボン酸の重合体：20～60重量%と、水：20～60重量%と、前記 $\alpha$ - $\beta$ 不飽和カルボン酸の重合体と反応しない充填材：10～60重量%とから成り、第2ペーストが、フルオロアルミニノシリケートガラス粉末：50～85重量%と、酸基を持たない重合性モノマー：15～50重量%とから成り、前記第1ペーストと前記第2ペーストの少なくとも一方に重合触媒：触媒の合計量が前記第1ペーストと前記第2ペーストを混合して使用する際の歯科用ペースト系ガラスアイオノマーセメント組成物の合計量に対して0.05～1.0重量%を含む請求項1に記載の歯科用ペースト系ガラスアイオノマーセメント組成物。

【請求項3】  $\alpha$ - $\beta$ 不飽和カルボン酸重合体が、アクリル酸、メタアクリル酸、2-クロロアクリル酸、3-クロロアクリル酸、アコニット酸、メサコン酸、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、グルタコン酸、シトラコン酸の中から選ばれた1種以上を含む共重合体又は単独重合体であって重合可能なエチレン性不飽和二重結合を含まない重量平均分子量5,000～40,000の重合体である請求項1又は2に記載の歯科用ペースト系ガラスアイオノマーセメント組成物。

【請求項4】  $\alpha$ - $\beta$ 不飽和カルボン酸重合体と反応しない充填材が、珪砂、石英、コロイダルシリカ、長石、アルミナ、ストロンチウムガラス、バリウムガラス、ホウケイ酸ガラス、カオリン、タルク、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、チタニア、硫酸バリウムの中から選ばれた1種以上であって、平均粒径が0.02～10 $\mu$ mである請求項1から3までの何れか1項に記載の歯科用ペースト系ガラスアイオノマーセメント組成物。

【請求項5】  $\alpha$ - $\beta$ 不飽和カルボン酸重合体と反応しない充填材が、重合可能なエチレン性不飽和二重結合を含む有機化合物によって処理されている請求項1から4までの何れか1項に記載の歯科用ペースト系ガラスアイオノマーセメント組成物。

【請求項6】 フルオロアルミニノシリケートガラス粉末が、その平均粒径が0.02～10 $\mu$ m、比重が2.4～4.0であり、主成分としてAl<sup>3+</sup>、Si<sup>4+</sup>、F<sup>-</sup>、O<sup>2-</sup>を含み、更にSr<sup>2+</sup>及び/又はCa<sup>2+</sup>を含むフルオロア

マーセメント組成物。

【請求項7】 フルオロアルミニノシリケートガラス粉末が、ガラスの総重量に対してAl<sup>3+</sup>：10～21重量%、Si<sup>4+</sup>：9～24重量%、F<sup>-</sup>：1～20重量%、Sr<sup>2+</sup>とCa<sup>2+</sup>の合計：10～34重量%の構成である請求項1から6までの何れか1項に記載の歯科用ペースト系ガラスアイオノマーセメント組成物。

【請求項8】 酸基を持たない重合性モノマーが、CH<sub>2</sub>=CR-COO-基（R：H又はCH<sub>3</sub>）を少なくとも1個含有する重合可能な不飽和有機化合物である請求項1から7までの何れか1項に記載の歯科用ペースト系ガラスアイオノマーセメント組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、歯科用ガラスアイオノマーセメントに関するものであり、更に詳細には、第1ペーストと第2ペーストとから成り両者を混合することにより硬化する歯科用ペースト系ガラスアイオノマーセメント組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 歯科用セメントは種類が多く、幅広い用途に使用されている。現在使用されている主なものは、酸化亜鉛とリン酸の反応を利用したリン酸亜鉛セメント、酸化亜鉛とポリカルボン酸の反応を利用したポリカルボキシレートセメント、酸化亜鉛とユージノールの反応を利用した酸化亜鉛ユージノールセメント、フルオロアルミニノシリケートガラス粉末とポリカルボン酸との反応を利用したガラスアイオノマーセメント、更にはアクリル系モノマーの重合を利用したレジンセメントなどが代表的なものである。

【0003】 これらの歯科用セメントは、それぞれ一長一短がある。例えば、リン酸亜鉛セメントは歯質との接着性がないことや硬化初期におけるリン酸の刺激があることが、ポリカルボキシレートセメントは硬化体の最終硬度が低いことが、酸化亜鉛ユージノールセメントは強度が低く口腔内耐久性が劣るため仮封や仮着に使用が限定され、ユージノール自体に刺激があることが挙げられる。また、レジンセメントは他に見られない優れた接着性と機械的強度などの利点を持つ反面、操作法が煩雑であり生体親和性に疑問が残されているなどの欠点を有している。

【0004】 一方、ガラスアイオノマーセメントは、生体に対する親和性が極めて良好であり、歯質接着性を有している。更に、ガラス中に含まれるフッ素により歯質強化作用が期待できる。このような多くの特徴を活かしてガラスアイオノマーセメントは、う蝕窩洞の修復充填、クラウン、インレー、ブリッジや矯正用のバンドの合着、窩洞の裏装、支台築造や予防充填などの幅広い用

トの液成分に重合可能なレジン成分を添加することにより、従来からの短所と言われている初期硬化時における水分によるマトリックスの脆弱化を防止し、曲げ強度などの機械的強度や歯質への接着性などの物性を向上させ、これに加えて歯科用金属、レジン、ポーセレン等への優れた接着性を有するレジン強化型ガラスアイオノマーセメントなるものが開発されている。

【0006】このようにガラスアイオノマーセメントは様々な特徴を有しているが、従来の歯科用ガラスアイオノマーセメントは粉成分と液成分とで構成されており、計量及び練和等の操作の煩雑さが短所の一つになっている。粉成分と液成分とを練和するという操作は通常、専用の練和紙の上でスパチュラ等の器具を用いて行われるが、この際、粉成分と液成分との馴染みが悪いため、採取した粉成分を1/2、1/4などに分割して順次加えて練和し、できるだけ均一に粉成分と液成分とが混合されるような練和操作が必要となっている。しかもこのような練和操作は短時間で行うことが必要であり、材料の特性を十分に発揮させるためにはかなり熟練した練和技術が必要であり、術者によるバラツキが大きく、安定した特性が得られていないのが現状である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来の歯科用ガラスアイオノマーセメントの欠点を解消し、粉成分と液成分とで構成されていた歯科用ガラスアイオノマーセメント組成物をペーストとし、第1ペーストと第2ペーストとの両者を混合することにより硬化する構成とすることによって、簡便な操作で練和が可能であり術者による硬化物の特性にバラツキが無い歯科用ペースト系ガラスアイオノマーセメント組成物を供給することを課題とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は、前記課題の解決に鋭意努めた結果、歯科用ガラスアイオノマーセメント組成物を、 $\alpha$ - $\beta$ 不飽和カルボン酸重合体と水と前記 $\alpha$ - $\beta$ 不飽和カルボン酸重合体と反応しない充填材とを組み合わせで作製した第1ペーストと、フルオロアルミニウムシリケートガラス粉末と酸基を持たない重合性モノマーとを組み合わせで作製した第2ペーストとから成る構成とし、第1ペースト、第2ペーストの少なくとも一方に重合触媒を含む歯科用ペースト系ガラスアイオノマーセメント組成物にすることによって、煩雑な練和操作や術者による硬化物の物性のバラツキを無くした歯科用ペースト系ガラスアイオノマーセメント組成物を完成したのである。

【0009】

【発明実施の形態】即ち、本発明に係る歯科用ペースト系ガラスアイオノマーセメント組成物は、第1ペースト

b) 水と、

c) 前記 $\alpha$ - $\beta$ 不飽和カルボン酸の重合体と反応しない充填材とから成り、第2ペーストが、

d) フルオロアルミニウムシリケートガラス粉末と、

e) 酸基を持たない重合性モノマーとから成り、第1ペースト、第2ペーストの少なくとも一方に、

f) 重合触媒を含むことを特徴とする歯科用ペースト系ガラスアイオノマーセメント組成物である。

【0010】ここで、第1ペーストは、 $\alpha$ - $\beta$ 不飽和カルボン酸の重合体：20～60重量%と、水：20～60重量%と、前記 $\alpha$ - $\beta$ 不飽和カルボン酸の重合体と反応しない充填材：10～60重量%とから成り、第2ペーストは、フルオロアルミニウムシリケートガラス粉末：50～85重量%と、酸基を持たない重合性モノマー：15～50重量%とから成り、第1ペースト、第2ペーストの少なくとも一方に重合触媒：触媒の合計量が第1ペーストと第2ペーストを混合して使用する際の歯科用ペースト系ガラスアイオノマーセメント組成物の合計量に對して0.05～1.0重量%を含む構成であることが歯科用ペースト系ガラスアイオノマーセメント組成物の練和操作の観点から好ましい。

【0011】第1ペーストを構成するa成分である $\alpha$ - $\beta$ 不飽和カルボン酸の重合体は、 $\alpha$ - $\beta$ 不飽和モノカルボン酸又は $\alpha$ - $\beta$ 不飽和ジカルボン酸の重合体であり、 $\alpha$ - $\beta$ 不飽和カルボン酸重合体が、アクリル酸、メタアクリル酸、2-クロロアクリル酸、3-クロロアクリル酸、アコニト酸、メサコン酸、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、グルタコン酸、シトラコン酸の中から選ばれた1種以上を含む共重合体又は単重合体であって重合可能なエチレン性不飽和二重結合を含まない重量平均分子量5,000～40,000の重合体であることが好ましい。これらの $\alpha$ - $\beta$ 不飽和カルボン酸重合体において、5,000未満の重量平均分子量を有する重合体を使用しない場合は硬化組成物の強度が低くなり易く、また歯質への接着力も低下する傾向がある。40,000を超える重量平均分子量を有する重合体を使用した場合に練和時のこのような度が大きく過ぎて練和が難しくなる傾向がある。このような $\alpha$ - $\beta$ 不飽和カルボン酸重合体の第1ペースト中の割合は、20～60重量%であることが好ましい。20重量%未満では歯科用ガラスアイオノマーセメントとしての特徴である歯質接着性が低下し易く、60重量%を超えるとは硬化物の溶解度が増加し易く、耐久性が劣る傾向がある。

【0012】第1ペーストを構成するb成分である水は、本発明において必要不可欠な成分である。その理由は、フルオロアルミニウムシリケートガラスと $\alpha$ - $\beta$ 不飽和カルボン酸の重合体との中和反応は水の存在下で反応が進行するからである。また、水の存在下で本発明に係る

では水が常に存在しており、好ましくは20～60重量%の範囲で用いられている。20重量%未満ではガラスアイオノマーセメントの特徴である歯質接着性が低下し、60重量%を超えると硬化体の物性が低下する傾向がある。

【0013】第1ペーストを構成するc成分である $\alpha$ - $\beta$ 不飽和カルボン酸の重合体と反応しない充填材としては、具体的には、硅砂、石英、フィodalシリカ、長石、アルミナ、ストロンチウムガラス、バリウムガラス、ホウケイ酸ガラス、カオリン、タルク、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、チタニア、硫酸バリウムを挙げることができる。その他、このような無機質充填材を含んだポリマーを粉砕した複合フィラーなども使用可能である。勿論、これらを2種以上を混合して使用しても差し支えない。本発明に係る組成物において、この $\alpha$ - $\beta$ 不飽和カルボン酸の重合体と反応しない充填材の平均粒径は0.02～10 $\mu$ mであることが好ましく、また第1ペースト中に10～60重量%の範囲で存在することが好ましい。平均粒径が10 $\mu$ mを超える場合は表面の平滑性が得られないので、口腔内での接触感が良くない。一方、平均粒径が0.02 $\mu$ m未満の微粉を用いた場合は絶対量として粉末が入り難く物性が低下してしまう恐れがある。また、10重量%未満では物性上昇等の効果が得られ難い傾向があり、60重量%を超えて配合すると第1ペーストが堅くなり第2ペーストとのが練和困難になり易く、また物性も却って低下する傾向がある。なお、ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチル、ポリメタクリル酸エチル、エチレン酢酸ビニル共重合体等の有機質充填材の使用を制限するものではなく、適宜混合して使用して差し支えない。

【0014】第2ペーストを構成するd成分であるフルオロアルミノシリケートガラス粉末は、その平均粒径が0.02～10 $\mu$ m、比重が2.4～4.0で、主成分として $Al^{3+}$ 、 $Si^{4+}$ 、F<sup>-</sup>、 $O^{2-}$ を含み、更に $Sr^{2+}$ 及び/又は $Ca^{2+}$ を含むフルオロアルミノシリケートガラス粉末であることが好ましい。平均粒径が10 $\mu$ mを超える場合は、表面の平滑性が得られないので、口腔内での接触感が良くない。一方、平均粒径が0.02 $\mu$ m未満の微粉を用いた場合は絶対量として粉末が入り難く物性が低下してしまう恐れがある。なお、粒径は通常的手段を用いて測定することができ、長径と短径の平均値で表す。前記フルオロアルミノシリケートガラス粉末としては、ガラスの総重量に対して $Al^{3+}$ :10～21重量%、 $Si^{4+}$ :9～24重量%、F<sup>-</sup>:1～20重量%、 $Sr^{2+}$ と $Ca^{2+}$ の合計10～34重量%の構成であることが好ましい。これ等主成分の割合は、硬化速度、最終強度、溶解度などの操作性や物性に多大な影響を及ぼ

の作製が困難であり、透明性が低下して審美性に劣る傾向がある。 $Si^{4+}$ の割合が9重量%より少ない場合もガラスの作製が困難となり易く、24重量%より多い場合は硬化速度が遅くなり易く、また強度も低くなり耐久性に問題がでる傾向がある。F<sup>-</sup>の割合が1重量%より少ないとセメント組成物を練和する際の操作余裕が少なく使用操作が困難となり易く、20重量%を超えると最終硬化時間が長くなると共に水中での溶解度が多くなり耐久性が劣る傾向がある。 $Sr^{2+}$ と $Ca^{2+}$ の合計が10重量%より少ないと、硬化のシャープさが発揮できず、硬化時間が長くなり易く、更にこの場合はガラスの作製も困難となる傾向があり、また $Sr^{2+}$ と $Ca^{2+}$ の合計が34重量%より多いと、操作余裕時間が少なくなり硬化が早過ぎて実際の使用が困難となる傾向がある。この場合は水中での溶解度が多くなり耐久性が低下し易い。

【0015】本発明で使用するフルオロアルミノシリケートガラスは、公知のガラス作製法により作製することができる。また、このフルオロアルミノシリケートガラス粉末は、第2ペースト中に5～85重量%の範囲が好ましい。50重量%未満では硬化体の物性が劣ることがあり、85重量%を超えると第2ペーストが堅くなり混合時の操作性が悪化し易い。

【0016】第2ペーストを構成するe成分である酸基を持たない重合性モノマーは、従来からガラスアイオノマーの短所と言われている初期硬化時における水分によるマトリックスの脆弱化を防止し、曲げ強度などの機械的強度や歯質への接着性などの物性を向上させる目的で配合される。この酸基を持たない重合性モノマーは、 $C(H)=C(R)-C(=O)O-$ 基(R:H又は $CH_3$ )を少なくとも1個含有する重合可能な不飽和有機化合物であり、アクリル酸又はメタクリル酸のエステルのようなアクリロイド基又はメタクリロイド基を有する重合可能な不飽和有機化合物を指し、フルオロアルミノシリケートガラスと反応しないことが必要である。即ち、フルオロアルミノシリケートガラス粉末と反応するような酸基、例えばカルボン酸、リン酸、硫酸、ホウ酸などを含む酸基を含まない。また、これらに限定されず、ガラス粉末と酸-塩基反応をする酸基を含まないと好ましい。

【0017】このような酸基を持たない重合性モノマーの第2ペースト中の割合は、15～50重量%の範囲が好ましい。15重量%より少ないと初期硬化性及び物理的性質が劣ることがあり、50重量%を超えるとガラスアイオノマーセメントの特徴である歯質接着性が劣る傾向がある。

【0018】また、本発明では、第2ペーストの構成成分dであるフルオロアルミノシリケートガラス粉末や第1ペーストの構成成分cである $\alpha$ - $\beta$ 不飽和カルボン酸の重合体と反応しない充填材が、その表面を重合可能な

強度を向上させることができ、歯科用セメントの口腔内安定性に役立つもので、フルオロアルミノシリケートガラス粉末と $\alpha$ - $\beta$ 不飽和カルボン酸の重合体と反応しない充填材のような粉末成分100重量部に対して0.01~2.0重量部の重合可能なエチレン性不飽和二重結合を含む有機化合物で被覆されていることが好ましい。この表面処理に使用される重合可能なエチレン性二重結合を含む不飽和有機化合物とは、例えばビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリス（2-メトキシエトキシ）シランなどのビニル系シランカップリング剤、メタクリル酸、アクリル酸、マレイン酸などの不飽和カルボン酸などを用いることができる。

【0019】本発明に係る歯科用ペースト系ガラスアイオノマーセメント組成物においては、酸基を持たない重合性モノマーを重合させる成分である重合触媒として化学重合触媒、光重合触媒を使用する。これらの触媒は第1、第2ペーストの少なくとも一方に含まれ、歯科用ペースト系ガラスアイオノマーセメントの用途に応じて単独、若しくは混合して使用される。また、混合して使用する際の歯科用ペースト系ガラスアイオノマーセメント組成物の第1ペーストと第2ペーストとの混合比は、重量比で5:1~1:10であることが歯科用ペースト系ガラスアイオノマーセメント組成物の硬化機構の観点から好ましい。

【0020】本発明に係る歯科用ペースト系ガラスアイオノマーセメント組成物は、インレーやクラウンの合着など、歯科用ペースト系ガラスアイオノマーセメント組成物に充分な光照射を行うことが難しい用途に使用する場合に、芳香族スルフィン酸、そのアルカリ塩、芳香族スルホン化合物のような $-SO_2-$ 基を少なくとも1個含有する有機芳香族化合物などの化学重合触媒が使用できる。具体的には、p-トルエンスルフィン酸ナトリウム、p-トルエンスルフィン酸リチウム、ベンゼンスルフィン酸、ベンゼンスルフィン酸ナトリウム、p-トルエンスルホンクロライド、p-トルエンスルホンフルオリド、0-トルエンスルホンリソシアネート、p-アセタミドベンゼンスルフィン酸ナトリウムなどが挙げられ、より好ましくはp-トルエンスルフィン酸ナトリウム、ベンゼンスルフィン酸ナトリウム等が挙げられる。なお、これらの $-SO_2-$ 基を少なくとも1個含有する有機芳香族化合物は含水塩であっても差し支えない。但し、これらの化学重合触媒は、酸基を持たない重合性モノマーと同時に配合すると、酸基を持たない重合性モノマーを硬化させる作用があるので第1ペーストに配合される。また、これらの重合触媒は長期的多

マイクロカプセル化し、長期的に安定な保存性を保つことも可能である。化学重合触媒のマイクロカプセル化は、高分子化合物の適切な選択を通じて化学重合触媒を第1ペーストのみではなく第2ペーストにも配合することを可能にする。しかし、本発明における化学重合触媒のマイクロカプセル化には水不溶性の高分子化合物を使用し第1ペーストに配合するのが好ましい。なぜならば、一般に水不溶性の高分子化合物は水溶性の高分子化合物と比較して、多湿条件下でより安定した保存性を有するからである。

【0021】重合触媒のマイクロカプセル化に使用される高分子化合物としては、水不溶性の高分子化合物としてエチルセルロース、酢酸セルロース、ポリビニルホルマール、セルロースアセテートフタレート、セルロースアセテートブタレート、ヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレート、オキドラキッドなどが例示され、水溶性の高分子化合物としてポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースなどを例示することができる。マイクロカプセル化した触媒の平均粒径は、ペースト中で分散させたり、できる限りの崩壊性を持たせるために、0.1~30 $\mu$ mの範囲であることが望ましい。0.1 $\mu$ mより小さいとマイクロカプセル化が難しく、30 $\mu$ mより大きいとペースト中で分散性が悪くなる傾向がある。

【0022】本発明に係る歯科用ペースト系ガラスアイオノマーセメント組成物においては、う蝕窩洞の充填に使用する場合など、歯科用ペースト系ガラスアイオノマーセメント組成物に充分な光照射を行える用途においては化学重合触媒に代えて光重合触媒を使用し、可視光線により酸基を持たない重合性モノマーを重合させることによりフルオロアルミノシリケートガラス粉末と $\alpha$ - $\beta$ 不飽和カルボン酸重合体との中和反応が終了する間の術者が望むタイミングでペースト系歯科用セメント組成物の硬化を開始させることが可能になる。この場合、一般的に光重合触媒としては増感剤と還元剤の組み合わせが用いられる。増感剤は、波長390nm~830nmの可視光線の作用により重合性モノマーを重合させることのできるものが用いられる。例えば、カンファークイノン、ベンジル、ジアセチル、ベンジルスルメチルケタール、ベンジルジエチルケタール、ベンジルジ（2-メトキシエチル）ケタール、4,4'-ジメチルベンジルスルメチルケタール、アントラキノン、1-クロロアントラキノン、2-クロロアントラキノン、1,2-ベンズアントラキノン、1-ヒドロアントラキノン、1-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、1-プロモアントラキノン、チオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-ニトロチオキサントン、2

ブロビルチオキサントン、2-クロロ-7-トリフルオロメチルチオキサントン、チオキサントン-10,10-ジオキソド、チオキサントン-10-オキサド、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、イソブチルエーテル、ベンゾインソブチルエーテル、ベンゾフェノン、ビス(4-ジメチルアミノフェニル)ケトン、4,4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ジフェニルフォスフィンオキサイド等のアシルフォスフィンオキサイド、アジド基を含む化合物などがあり、単独もしくは混合しても使用できる。

【0023】還元剤としては、3級アミン等が一般に使用される。3級アミンとしては、N,N-ジメチル-p-トリルジン、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、トリエタノールアミン、4-ジメチルアミノ安息香酸メチル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルが好ましい。また他の還元剤として、スルフィン酸ソーダ誘導体、有機金属化合物等が挙げられ、単独若しくは混合しても使用できる。

【0024】これらの増感剤と還元剤は、一般的に光照射を行うまで酸基を持たない重合性モノマーを硬化させる作用がなく、増感剤又は還元剤同士の反応もないため、第1、第2のどちらのペーストにも配合でき、増感剤と還元剤とを個別に若しくは同時に配合することもできる。但し、光重合触媒の中でも、前述の化学重合触媒と同様、酸基を持たない重合性モノマーを直接重合させる作用のある触媒は第1ペーストに配合され、適切な高分子化合物の選択を通じてマイクロカプセル化すると第1ペーストのみではなく第2ペーストにも配合可能となる。しかし、この場合も水不溶性の高分子化合物を使用し、第1ペーストに配合した方がより長期的に安定な保存性を与えられる。

【0025】本発明に係る歯科用ペースト系ガラスアイオノマーセメント組成物においては、化学重合触媒と光

#### 実施例1

a成分：重量平均分子量が18,000のアクリル酸マレイン酸

共重合体

42重量%

b成分：蒸留水

42重量%

c成分：平均粒径4 $\mu$ mの微粉末珪砂100gに対してビニルエトキシシラン10%のエチルアルコール溶液20gを加え乳鉢中で充分撹拌した後、乾燥器を用いて110℃で2時間乾燥し作製されたシラン処理珪砂粉末

11重量%

f成分：ベンゼンスルフィン酸ナトリウム

5重量%

を混合して、第1ペーストとした。

d成分：酸化アルミニウム22g、無水珪酸43g、フッ化カルシウム12g、リン酸カルシウム15g及び炭酸ストロンチウム8gを充分混合し、1,200℃の高温電気炉中

で化学重合触媒と併用することも可能である。化学重合触媒と光重合触媒を併用することにより、化学重合による重合性モノマーの速やかな重合反応、フルオロアルミノシリケートガラス粉末と $\alpha$ - $\beta$ 不飽和カルボン酸重合体との中和反応に加えて、可視光線照射による急激な光重合反応が加わり、いわゆる三硬化反応系を持つガラスアイオノマーセメント組成物となる。この場合、必要に応じて光重合と化学重合とを使い分ける使用法、例えば、う蝕窩洞の充填用としては化学重合及び光重合、インレーやクラウンの装着用としては化学重合といった使用法が可能であり、更により一層の用途の拡大が期待できるものである。化学重合触媒と光重合触媒とを併用した際の各触媒の配合における制限も前述の記載に従う。また、本発明に係る歯科用ペースト系ガラスアイオノマーセメント組成物においては、必要に応じて通常用いられる重合禁止剤、紫外線吸収剤などを適宜配合することができる。

【0026】光重合触媒を用いた場合には、紫外線又は可視光線等の活性線を照射することにより、酸基を持たない重合性モノマーの重合反応が進められる。光源としては、超高圧、高圧、中圧及び低圧の各水銀灯、ケミカルランプ、カーボンアーク灯、メタルハライドランプ、蛍光ランプ、タングステンランプ、キセノンランプ、アルゴンイオンレーザーなどを使用することができる。

【0027】重合触媒を少なくとも一方のペーストに配合する場合の分量は、触媒の合計量が、第1ペーストと第2ペーストとを混合して使用する際の歯科用ペースト系ガラスアイオノマーセメント組成物の合計量に対して0.05~1.0重量%で配合することが好ましい。0.05重量%未満ではセメントの充分な硬化特性が得られなくなる傾向があり、1.0重量%を超えて添加しても特に硬化特性は向上しない。

#### 【0028】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

S T M) ふるいを通過させた粉をガラス粉末とした。このガラス粉末 100 g に対して  $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 10% のエチルアルコール溶液 20 g を加え乳鉢中で充分混合した後、蒸気乾燥器を用いて 110℃ で 2 時間乾燥したシラン処理フルオロアルミノシリケートガラス粉末

e 成分: ヒドロキシエチルメタクリレート

73 重量%

15 重量%

2-ヒドロキシ, 1-アクリロキシ, 3-メタクリロキシプロパン

4 重量%

ジ-2-メタクリロキシエチル-2, 2, 4-トリエチルヘキサメチレンジカルバメート

4 重量%

グリシジルメタクリレート

4 重量%

を混合して、第 2 ペーストとした。

【0029】第 1 ペーストを 0.8 g、第 2 ペーストを 2.3 g 計り採り、練和紙とスパチュラを用いて 10 秒間練和した処、23℃ 室温での操作余裕時間は 2 分 25 秒であった。同様の練和操作を行い、以下の試験を行った。なお、数値は 10 個の試料の平均値と標準偏差とを示している。

・曲げ強度試験

練和後の試料を内径 3 mm、長さ 25 mm のアクリル管内に填入し、セロファンを介してガラス板にて圧接して円柱型の 10 個の硬化体を得た。得られた試験片を 37℃ の蒸留水に 24 時間浸漬し、オートグラフ (島津製作所社製万能試験機) にてスパン 20 mm、クロスヘッドスピード 1 mm/min にて 3 点曲げによる曲げ強度

試験を行った結果を表 1 に示す。なお、数値は 10 個の試料の平均値と標準偏差とを示している。

・圧縮強度試験

練和後の試料を内径 4 mm、長さ 6 mm の空洞の作られた金属型内に填入し、セロファンを介してガラス板にて圧接して 10 個の円柱型の硬化体を得た。得られた試験片を 37℃ の蒸留水に 24 時間浸漬しオートグラフ (島津製作所社製万能試験機) を使用しクロスヘッドスピード 1 mm/min にて圧縮強度試験を行った結果を表 1 に示す。数値は 10 個の試料の平均値と標準偏差とを示している。

【0030】

実施例 2

a 成分: 重量平均分子量が 24,000 のアクリル酸イタコン酸共

重合体

27 重量%

重量平均分子量が 16,000 のポリアクリル酸

30 重量%

b 成分: 蒸留水

26 重量%

c 成分: 平均粒径 10  $\mu$ m の微粉石英粉末 100 g に対して  $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 10% のエチルアルコール溶液 20 g を加え乳鉢中で充分攪拌した後、乾燥器を用いて 110℃ で 2 時間乾燥したシラン処理石英粉末

10 重量%

f 成分: ベンゼンスルフィン酸ナトリウム

7 重量%

を混合して、第 1 ペーストとした。

d 成分: 酸化アルミニウム 23 g、無水珪酸 41 g、フッ化カルシウム 10 g、リン酸カルシウム 13 g 及びリン酸アルミニウム 13 g を充分混合し、1,100℃ の高温電気炉中で 5 時間保持しガラスを熔融させ、熔融後、冷却し、ボールミルを用い 10 時間粉砕し、200 メッシュ (ASTM) ふるいを通過させた粉をガラス粉末とした。このガラス粉末 100 g に対してビニルトリエトキシシラン 10% のエチルアルコール溶液 20 g を加え乳鉢中で充分混合した後、蒸気乾燥器を用い 110℃ で 2 時間乾燥したシラン処理フルオロアルミノシリケートガラス

ジ-2-メタクリロキシエチル-2,4-トリエチル ヘキサメチレンジカルバメート	12重量%
ネオペンチルグリコールジメタクリレート	10重量%

を混合して、第2ペーストとした。

【0031】この第1ペーストを0.8g、第2ペーストを2.3g計り採り、練和紙とスバチュラを用いて10秒間練和した処、23℃室温で操作余裕時間は2分10秒であった。同様の練和を行い、10個の試料について実施例1と同様の試験を行った結果を表1に示す。

#### 実施例3

a成分：重量平均分子量が20,000のポリアクリル酸	41重量%
b成分：蒸留水	21重量%
c成分：平均粒径10μmの微粉石英粉末100gに対してγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン10%のエチルアルコール溶液20gを加え乳鉢中で充分攪拌した後、乾燥器を用いて110℃で2時間乾燥したシラン処理石英粉末	30重量%
f成分：塩化メチレン500mlにヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレート5gを溶解し、そこに平均粒子径10μmに調整したp-トルエンスルホニクロライド10gを分散させ、攪拌下冷却乾燥を行い作製された平均粒径13μmのマイクロカプセル化した重合触媒	8重量%

を混合して、第1ペーストとした。

d成分：酸化アルミニウム22g、無水硅酸43g、フッ化カルシウム12g、リン酸カルシウム15g及び炭酸ストロンチウム8gを充分混合し、1,200℃の高温電気炉中で5時間保持しガラスを熔融させた。熔融後、冷却し、ボールミルを用い10時間粉砕し、200メッシュ(ASTM)ふるいを通過させた粉をガラス粉末とした。このガラス粉末100gに対してγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン10%のエチルアルコール溶液20gを加え乳鉢中で充分混合した後、蒸気乾燥器を用い110℃で2時間乾燥したシラン処理フルオロアルミノシリケートガラス粉末	82重量%
e成分：ヒドロキシエチルメタクリレート	10重量%
2-ヒドロキシ、1-アクリロキシ、3-メタクリロキシプロパン	3重量%
1,6-ヘキサジオールジメタクリレート	4重量%
重合禁止剤：ジ-tert-ブチルヒドロキシトルエン	1重量%

を混合して、第2ペーストとした。

【0033】この第1ペーストを0.8g、第2ペーストを2.3g計り採り、練和紙とスバチュラを用いて10秒間練和した処、23℃室温で操作余裕時間は2分10秒であった。同様の練和を行い、10個の試料について実施例1と同様の試験を行った結果を表1に示す。

#### 実施例4

a成分：重量平均分子量が16,000のポリマレイン酸	25重量%
重量平均分子量が30,000のポリアクリル酸	5重量%
b成分：蒸留水	30重量%
c成分：平均粒径12μmのバリウムガラス粉末100gに対してビニルエトキシシラン10%のエチルアルコール溶液20gを加え乳鉢中で充分攪拌した後、乾燥器を用いて	



f 成分：塩化メチレン 500 ml にヒドロキシプロピルメチセルロースフタレート 5 g を溶解し、そこに平均粒子径 10  $\mu\text{m}$  に調整したベンゼンスルフィン酸ナトリウム 10 g を分散させ、攪拌下冷却乾燥を行い作製された平均粒径 13  $\mu\text{m}$  のマイクロカプセル化した重合触媒 8 重量%

を混合して、第 1 ペーストとした。

d 成分：酸化アルミニウム 23 g、無水珪酸 41 g、フッ化カルシウム 10 g、リン酸カルシウム 13 g 及びリン酸アルミニウム 13 g を充分混合し、1,100℃ の高温電気炉中で 5 時間保持しガラスを熔融させ、熔融後、冷却し、ボールミルを用い 10 時間粉碎し、200 メッシュ (ASTM) ふるいを通過させた粉をガラス粉末とした。このガラス粉末 100 g に対してビニルトリエトキシシラン 10% のエチルアルコール溶液 20 g を加え乳鉢中で充分混合した後、蒸気乾燥器を用い 110℃ で 2 時間乾燥したシラン処理フルオロアルミノシリケートガラス粉末 74 重量%

e 成分：ヒドロキシエチルメタクリレート 4 重量%  
2-ヒドロキシ、1-アクリロキシ、3-メタクリロキシプロパン 4 重量%

ジ-2-メタクリロキシエチル-2,2,4-トリエチルヘキサメチレンジカルバメート 15 重量%  
グリシジルメタクリレート 1 重量%

重合禁止剤：ジ-tert-ブチルヒドロキシトルエン 2 重量%

を混合して、第 2 ペーストとした。

【0035】この第 1 ペーストを 0.8 g、第 2 ペーストを 2.3 g 計り採り、練和紙とスパチュラを用いて 1 秒間練和した処、23℃ 室温で操作余裕時間は 1 分 5 秒であった。同様の練和を行い、10 個の試料について実施例 1 と同様の試験を行った結果を表 1 に示す。

【0036】

実施例 5

a 成分：重量平均分子量が 16,000 のポリマレイン酸 19 重量%  
重量平均分子量が 24,000 のポリアクリル酸 19 重量%

b 成分：蒸留水 30 重量%

c 成分：平均粒径 12  $\mu\text{m}$  のバリウムガラス粉末 100 g に対してビニルトリエトキシシラン 10% のエチルアルコール溶液 20 g を加え乳鉢中で充分攪拌した後、乾燥器を用いて 110℃ で 2 時間乾燥し作製されたシラン処理バリウムガラス粉末 32 重量%

を混合して、第 1 ペーストとした。

d 成分：酸化アルミニウム 23 g、無水珪酸 41 g、フッ化カルシウム 10 g、リン酸カルシウム 13 g 及びリン酸アルミニウム 13 g を充分混合し、1,100℃ の高温電気炉中で 5 時間保持しガラスを熔融させ、熔融後、冷却し、ボールミルを用い 10 時間粉碎し、200 メッシュ (ASTM) ふるいを通過させた粉をガラス粉末とした。このガラス粉末 100 g に対してビニルトリエトキシシラン 10% のエチルアルコール溶液 20 g を加え乳鉢中で充分混合した後、蒸気乾燥器を用い 110℃ で 2 時間乾燥したシラン処理フルオロアルミノシリケートガラス

2-ヒドロキシ、1-アクリロキシ、3-メタクリロキシプロパン	5重量%
ジ-2-メタクリロキシエチル-2,2,4-トリエチルヘキサメチレンジカルバメート	10重量%
f成分：塩化メチレン500mlにヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレート5gを溶解し、そこに平均粒子径10μmに調整したベンゼンスルフィン酸ナトリウム10gを分散させ、攪拌下冷却乾燥を行い作製された平均粒径13μmのマイクロカプセル化した重合触媒を芯物質とし、これをポリビニルアルコール10gを溶解した蒸留水500mlに10g加え、攪拌下冷却乾燥を行い作製した平均粒径17μmのマイクロカプセル化した重合触媒	8重量%
重合禁止剤：ジ-tert-ブチルヒドロキシトルエン	2重量%
を混合して、第2ペーストとした。	
【0037】この第1ペーストを1.1g、第2ペーストを1.7g計り採り、練和紙とスパチュラを用いて10秒間練和した処、23℃室温で操作余裕時間は2分10秒であった。同様の練和を行い、10個の試料について実施例1と同様の試験を行った結果を表1に示す。	
【0038】	
実施例6	
a成分：重量平均分子量が24,000のアクリル酸イタコン酸共重合体	20重量%
b成分：蒸留水	21重量%
c成分：平均粒径4μmの微粉末珪砂100gに対してビニルエトキシシラン10%のエチルアルコール溶液20gを加え乳鉢中で充分攪拌した後、乾燥器を用いて110℃で2時間乾燥し作製されたシラン処理珪砂粉末	20重量%
平均粒径10μmの微粉石英粉末100gに対してγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン10%のエチルアルコール溶液20gを加え乳鉢中で充分攪拌した後、乾燥器を用いて110℃で2時間乾燥したシラン処理石英粉末	34重量%
f成分：p-tert-ブチルフェニルフルオリド	5重量%
を混合して、第1ペーストとした。	
d成分：酸化アルミニウム22g、無水珪酸43g、フッ化カルシウム12g、リン酸カルシウム15g及び炭酸ストロンチウム8gを充分混合し、1,200℃の高温電気炉中で5時間保持しガラスを熔融させた。熔融後、冷却し、ボールミルを用い10時間粉砕し、200メッシュ（ASTM）ふるいを通過させた粉をガラス粉末とした。このガラス粉末100gに対してγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン10%のエチルアルコール溶液20gを加え乳鉢中で充分混合した後、蒸気乾燥器を用い110℃で2時間乾燥したシラン処理フルオロアルミノシリケートガラス粉末	60重量%
e成分：ヒドロキシエチルメタクリレート	3重量%
1,3-ブタンジオールジメタクリレート	7重量%
ジ-2-メタクリロキシエチル-2,2,4-トリエチルヘキサメチレンジカルバメート	30重量%

て実施例 1 と同様の試験を行った結果を表 1 に示す。

【0040】

実施例 7

- a 成分：重量平均分子量が 24,000 のアクリル酸イタコン酸共重合体 20 重量%
- b 成分：蒸留水 21 重量%
- c 成分：平均粒径 4  $\mu\text{m}$  の微粉末珪砂 100 g に対してビニルエトキシシラン 10% のエチルアルコール溶液 20 g を加え乳鉢中で充分攪拌した後、乾燥器を用いて 110℃ で 2 時間乾燥し作製されたシラン処理珪砂粉末 54 重量%
- f 成分：塩化メチレン 500 ml にセルロースアセテートフタレート 5 g を溶解し、そこに平均粒子径 10  $\mu\text{m}$  に調整した p-トルエンスルホニルフルオリド 10 g を分散させ、攪拌下冷却乾燥を行い作製された平均粒径 12  $\mu\text{m}$  のマイクロカプセル化した重合触媒 5 重量%
- を混合して、第 1 ペーストとした。
- d 成分：酸化アルミニウム 23 g、無水珪酸 41 g、フッ化カルシウム 10 g、リン酸カルシウム 13 g 及びリン酸アルミニウム 13 g を充分混合し、1,100℃ の高温電気炉中で 5 時間保持しガラスを熔融させ、熔融後、冷却し、ボールミルを用い 10 時間粉碎し、200 メッシュ (ASTM) ふるいを通過させた粉をガラス粉末とした。このガラス粉末 100 g に対してビニルトリエトキシシラン 10% のエチルアルコール溶液 20 g を加え乳鉢中で充分混合した後、蒸気乾燥器を用い 110℃ で 2 時間乾燥したシラン処理フルオロアルミノシリケートガラス粉末 50 重量%
- e 成分：ヒドロキシエチルメタクリレート 10 重量%
- トリエチレングリコールジメタクリレート 10 重量%
- ジ-2-メタクリロキシエチル-2,2,4-トリエチルヘキサメチレンジカルバメート 20 重量%
- ネオペンチルグリコールジメタクリレート 10 重量%

を混合して、第 2 ペーストとした。

【0041】この第 1 ペーストを 0.6 g、第 2 ペーストを 2.4 g 計り採り、練和紙とスバチュアを用いて 10 秒間練和した処、23℃ 室温で操作余裕時間は 2 分 1

5 秒であった。同様の練和を行い、10 個の試料について実施例 1 と同様の試験を行った結果を表 1 に示す。

【0042】

実施例 8

- a 成分：重量平均分子量が 20,000 のポリアクリル酸 35 重量%
- b 成分：蒸留水 37 重量%
- c 成分：平均粒径 10  $\mu\text{m}$  の微粉末石英粉末 100 g に対して  $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 10% のエチルアルコール溶液 20 g を加え乳鉢中で充分攪拌した後、乾燥器を用いて 110℃ で 2 時間乾燥したシラン処理石英粉末 27 重量%
- f 成分：カンファークノン 1 重量%
- を混合して、第 1 ペーストとした。
- d 成分：酸化アルミニウム 22 g、無水珪酸 43 g、フッ化カルシウム 12 g、リン酸カルシウム 15 g 及び炭酸ストロンチウム 8 g を充分混合し、1,200℃ の高温電気炉中

STM) ふるいを通過させた粉をガラス粉末とした。このガラス粉末 100g に対して  $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 10% のエチルアルコール溶液 20g を加え乳鉢中で充分混合した後、蒸気乾燥器を用い 110℃ で 2 時間乾燥したシラン処理フルオロアルミノシリケートガラス粉末

e 成分: ヒドロキシエチルメタクリレート

61重量%

8重量%

2-ヒドロキシ, 1-アクリロキシ, 3-メタクリロキシプロパン

8重量%

ジ-2-メタクリロキシエチル-2, 2, 4-トリエチルヘキサメチレンジカルバメート

19重量%

グリシジルメタクリレート

2重量%

f 成分: N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート

2重量%

を混合して、第 2 ペーストとした。

【0043】第 1 ペーストを 0.5g, 第 2 ペーストを 2.5g 針形採り線と紙とスパチュラを用いて通常のガラスアイオノマーセメントと同様に 10 秒間練和し、可視光線照射器 (ニューライト V L-11、ジーシー社製) にて全体に光が当たるように 60 秒間光照射した。同様の練和を行い 10 個の試料について以下の試験を行った。結果を表 1 に示す。

・曲げ強度試験

練和後の試料を内径 3mm, 長さ 25mm のアクリル管内に填入し、セロファンを介してガラス板にて圧接し、可視光線照射器 (ニューライト V L-11、ジーシー社製) にて全体に光が当たるように 60 秒間光照射し円柱型の 10 個の硬化体を得た。得られた試験片を 37℃ の蒸留水に 24 時間浸漬し、オートグラフ (島津製作

所社製万能試験機) にてスパン 20mm, クロスヘッドスピード 1mm/min. にて 3 点曲げによる曲げ強度試験を行った。

・圧縮強度試験

練和後の試料を内径 4mm, 長さ 6mm の空洞の作られた金属型内に填入し、セロファンを介してガラス板にて圧接し、可視光線照射器 (ニューライト V L-11、ジーシー社製) にて片側から 60 秒間光照射し 10 個の円柱型の硬化体を得た。得られた試験片を 37℃ の蒸留水に 24 時間浸漬しオートグラフ (島津製作所社製万能試験機) を使用しクロスヘッドスピード 1mm/min. にて圧縮強度試験を行った。

【0044】

実施例 9

a 成分: 重量平均分子量が 20,000 のポリアクリル酸

55重量%

b 成分: 蒸留水

23重量%

c 成分: 平均粒径 4  $\mu$ m の微粉末珪砂 100g に対してビニルエトキシシラン 10% のエチルアルコール溶液 20g を加え乳鉢中で充分攪拌した後、乾燥器を用いて 110℃ で 2 時間乾燥し作製されたシラン処理珪砂粉末

22重量%

を混合して、第 1 ペーストとした。

d 成分: 酸化アルミニウム 22g, 無水珪酸 43g, フッ化カルシウム 12g, リン酸カルシウム 15g 及び炭酸ストロンチウム 8g を充分混合し、1,200℃ の高温電気炉中で 5 時間保持しガラスを熔融させた。熔融後、冷却し、ボールミルを用い 10 時間粉碎し、200 メッシュ (ASTM) ふるいを通過させた粉をガラス粉末とした。このガラス粉末 100g に対して  $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 10% のエチルアルコール溶液 20g を加え乳鉢中で充分混合した後、蒸気乾燥器を用い 110℃ で 2 時間乾燥したシラン処理フルオロアルミノシリケートガラス粉末

60重量%

e 成分: ヒドロキシエチルメタクリレート

10重量%

ジ-2-メタクリロキシエチル-2,2,4-トリエチル  
ヘキサメチレンジカルバメート

20重量%

1,3-ブタンジオールジメタクリレート

2重量%

f 成分: カンファーキノン

2重量%

N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート

2重量%

を混合して、第2ペーストとした。

【0045】第1ペーストを1.2g、第2ペーストを 結果を表1に示す。

1.8g計り採り、実施例8と同様の練和操作を行い、 【0046】

10個の試料について実施例8と同様の試験を行った。

実施例10

a 成分: 重量平均分子量が16,000のポリアクリル酸

23重量%

b 成分: 蒸留水

57重量%

c 成分: 平均粒径10μmの微粉石英粉末100gに対してγ-  
メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン10%のエ  
チルアルコール溶液20gを加え乳鉢中で充分攪拌した  
後、乾燥器を用いて110℃で2時間乾燥したシラン処  
理石英粉末

18重量%

f 成分: カンファーキノン

1重量%

N,N-ジメチル-p-tert-ブチルイジン

1重量%

を混合して、第1ペーストとした。

d 成分: 酸化アルミニウム23g、無水珪酸41g、フッ化カル  
シウム10g、リン酸カルシウム13g及びリン酸アル  
ミニウム13gを充分混合し、1,100℃の高温電気炉  
中で5時間保持しガラスを熔融させ、熔融後、冷却し、  
ボールミルを用い10時間粉碎し、200メッシュ(A  
STM)ふるいを通して粉をガラス粉末とした。こ  
のガラス粉末100gに対してビニルトリエトキシシラ  
ン10%のエチルアルコール溶液20gを加え乳鉢中で  
充分混合した後、蒸気乾燥器を用い110℃で2時間乾  
燥したシラン処理フルオリアルミノシリケートガラス  
粉末

71重量%

e 成分: ヒドロキシエチルメタクリレート

15重量%

2-ヒドロキシ、1-アクリロキシ、3-メタクリロキ  
シプロパン

12重量%

ネオペンチルグリコールジメタクリレート

2重量%

を混合して、第2ペーストとした。

【0047】第1ペーストを2.3g、第2ペーストを 結果を表1に示す。

0.8g計り採り、実施例8と同様の練和操作を行い、 【0048】

10個の試料について実施例8と同様の試験を行った。

実施例11

a 成分: 重量平均分子量が8,000のポリマレイン酸

16重量%

重量平均分子量が16,000のポリアクリル酸

16重量%

b 成分: 蒸留水

26重量%

c 成分: 平均粒径10μmの微粉石英粉末100gに対してγ-  
メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン10%のエ  
チルアルコール溶液20gを加え乳鉢中で充分攪拌した  
後、乾燥器を用いて110℃で2時間乾燥したシラン処  
理石英粉末

35重量%

を混合して、第1ペーストとした。

d 成分：酸化アルミニウム 2.2 g、無水珪酸 4.3 g、フッ化カルシウム 1.2 g、リン酸カルシウム 1.5 g 及び炭酸ストロンチウム 8 g を充分混合し、1200℃の高温電気炉中で5時間保持しガラスを熔融させた。熔融後、冷却し、ボールミルを用い10時間粉碎し、200メッシュ（ASTM）ふるいを通過させた粉をガラス粉末とした。このガラス粉末100gに対してγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン10%のエチルアルコール溶液20gを加え乳鉢中で充分混合した後、蒸気乾燥器を用い110℃で2時間乾燥したシラン処理フルオロアルミノシリケートガラス粉末

7.6重量%

e 成分：ヒドロキシエチルメタクリレート

4重量%

1,6ヘキサジオールジメタクリレート

1.1重量%

2-ヒドロキシ、1-アクリロキシ、3-メタクリロキシプロパン

7重量%

重合禁止剤：ジ-tert-ブチルヒドロキシトルエン

2重量%

を混合して、第2ペーストとした。

【0049】この第1ペーストを1.2g、第2ペーストを1.8g計り採り、練和紙とスパチュラを用いて10秒間練和した処、23℃室温で操作余裕時間は1分5

5秒であった。同様の練和を行い10個の試料について実施例1と同様の試験を行った結果を表1に示す。

【0050】

実施例12

a 成分：重量平均分子量が20,000のポリアクリル酸

3.3重量%

b 成分：蒸留水

3.4重量%

c 成分：平均粒径10μmの微粉石英粉末100gに対してγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン10%のエチルアルコール溶液20gを加え乳鉢中で充分攪拌した後、乾燥器を用いて110℃で2時間乾燥したシラン処理石英粉末

2.6重量%

f 成分：塩化メチレン500mlにヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレート5gを溶解し、そこに平均粒子径10μmに調整したp-トルエンシルボニルクロライド10gを分散させ、攪拌下冷却乾燥を行い作製された平均粒径13μmのマイクロカプセル化した重合触媒

7重量%

を混合して、第1ペーストとした。

d 成分：酸化アルミニウム 2.2 g、無水珪酸 4.3 g、フッ化カルシウム 1.2 g、リン酸カルシウム 1.5 g 及び炭酸ストロンチウム 8 g を充分混合し、1200℃の高温電気炉中で5時間保持しガラスを熔融させた。熔融後、冷却し、ボールミルを用い10時間粉碎し、200メッシュ（ASTM）ふるいを通過させた粉をガラス粉末とした。このガラス粉末100gに対してγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン10%のエチルアルコール溶液20gを加え乳鉢中で充分混合した後、蒸気乾燥器を用い110℃で2時間乾燥したシラン処理フルオロアルミノシリケートガラス粉末

7.2重量%

e 成分：ヒドロキシエチルメタクリレート

4重量%

2-ヒドロキシ、1-アクリロキシ、3-メタクリロキシ

ヘキサメチレンジカルバメート	15重量%
グリシジルメタクリレート	1重量%
f 成分: カンファーキノン	2重量%
重合禁止剤: ジーtertブチルヒドロキシトルエン	2重量%

を混合して、第2ペーストとした。

【0051】第1ペーストを0.8g、第2ペーストを2.3g計り採り、練和紙とスパチュラを用いて10秒間練和した処、23℃室温で操作余裕時間は2分15秒であった。

トを2.3g計り採り、実施例8と同様の練和操作を行い、10個の試料について実施例8と同様の試験を行った。結果を表1に示す。

【0053】

【0052】次に第1ペーストを0.8g、第2ペースト

#### 実施例13

a 成分: 重量平均分子量が24,000のポリアクリル酸	31重量%
b 成分: 蒸留水	37重量%
c 成分: 平均粒径10μmの微粉石英粉末100gに対してγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン10%のエチルアルコール溶液20gを加え乳鉢中で充分攪拌した後、乾燥器を用いて110℃で2時間乾燥したシラン処理石英粉末	30重量%
f 成分: カンファーキノン	2重量%
を混合して、第1ペーストとした。	
d 成分: 酸化アルミニウム22g、無水珪酸43g、フッ化カルシウム12g、リン酸カルシウム15g及び炭酸ストロンチウム8gを充分混合し、1,200℃の高温電気炉中で5時間保持しガラスを熔融させた。熔融後、冷却し、ボールミルを用い10時間粉砕し、200メッシュ(ASTM)ふるいを通過させた粉をガラス粉末とした。このガラス粉末100gに対してγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン10%のエチルアルコール溶液20gを加え乳鉢中で充分混合した後、蒸気乾燥器を用い110℃で2時間乾燥したシラン処理フルオロアルミノシリケートガラス粉末	65重量%
e 成分: ヒドロキシエチルメタクリレート	5重量%
2-ヒドロキシ、1-アクリロキシ、3-メタクリロキシプロパン	5重量%
ジー2-メタクリロキシエチル-2,2,4-トリエチルヘキサメチレンジカルバメート	15重量%
グリシジルメタクリレート	1重量%
f 成分: 塩化メチレン500mlにヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレート5gを溶解し、そこに平均粒子径10μmに調整したp-トルエンホルニクロライド10gを分散させ、攪拌下冷却乾燥を行い作製された平均粒径13μmのマイクロカプセル化した重合触媒を芯物質とし、これをカルボキシメチルセルロース10gを溶解した蒸留水500mlに9g加え、攪拌下冷却乾燥を行い作製した平均粒径20μmのマイクロカプセル化した重合触媒	7重量%
重合禁止剤: ジーtertブチルヒドロキシトルエン	2重量%
を混合して、第2ペーストとした。	

例 1 と同様の試験を行った結果を表 1 に示す。

【0055】

実施例 14

- a 成分：重量平均分子量が 16,000 のポリマレイン酸 20 重量%  
重量平均分子量が 30,000 のポリアクリル酸 5 重量%  
b 成分：蒸留水 2.5 重量%
- c 成分：平均粒径 12 μm のバリウムガラス粉末 100 g に対し、  
テビニルエトキシシラン 10% のエチルアルコール溶液  
20 g を加え乳鉢中で充分攪拌した後、乾燥器を用いて  
110℃ で 2 時間乾燥し作製されたシラン処理バリウム  
ガラス粉末 4.2 重量%
- f 成分：塩化メチレン 500 ml にヒドロキシプロピルメチルセ  
ルロースフタレート 5 g を溶解し、そこに平均粒子径 1  
0 μm に調整したベンゼンスルフィン酸ナトリウム 10  
g を分散させ、攪拌下冷却乾燥を行い作製された平均粒  
径 13 μm のマイクロカプセル化した重合触媒 8 重量%
- を混合して、第 1 ベーストとした。
- d 成分：酸化アルミニウム 23 g、無水硅酸 41 g、フッ化カル  
シウム 10 g、リン酸カルシウム 13 g 及びリン酸アル  
ミニウム 13 g を充分混合し、1,100℃ の高温電気炉  
中で 5 時間保持しガラスを熔融させ、熔融後、冷却し、  
ボールミルを用い 10 時間粉碎し、200 メッシュ (A  
STM) ふるいを通過させた粉をガラス粉末とした。こ  
のガラス粉末 100 g に対してビニルトリエトキシシラン  
10% のエチルアルコール溶液 20 g を加え乳鉢中で  
充分混合した後、蒸気乾燥器を用い 110℃ で 2 時間乾  
燥したシラン処理フルオロアルミノシリケートガラス  
粉末 6.8 重量%
- e 成分：ヒドロキシエチルメタクリレート 5 重量%  
1,6ヘキサジオールジメタクリレート 1.5 重量%  
1,3-ブタンジオールジメタクリレート 7 重量%  
f 成分：カンファークノン 2 重量%  
トリエタノールアミン 1 重量%
- 重合禁止剤：ジ-tert-ブチルヒドロキシルエン 2 重量%
- を混合して、第 2 成分とした。

【0056】第 1 ベーストを 2.4 g、第 2 ベーストを  
0.6 g 計り採り、練和紙とスパチュラを用いて 10 秒  
間練和した処、23℃ 室温で操作余裕時間は 2 分 00 秒

であった。同様の練和を行い、10 個の試料について実  
施例 1 と同様の試験を行った結果を表 1 に示す。

【0057】

実施例 15

- a 成分：重量平均分子量が 8,000 のポリマレイン酸 4.5 重量%  
重量平均分子量が 16,000 のポリアクリル酸 5 重量%  
b 成分：蒸留水 2.5 重量%
- c 成分：平均粒径 10 μm の微粉石英粉末 100 g に対して γ-  
メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 10% のエ  
チルアルコール溶液 20 g を加え乳鉢中で充分攪拌した  
後、乾燥器を用いて 110℃ で 2 時間乾燥したシラン処  
理石英粉末 2.0 重量%
- f 成分：p-トルエンシルボニルフルオリド 3 重量%  
カンファークノン 1 重量%



d 成分：酸化アルミニウム 2.2 g、無水珪酸 4.3 g、フッ化カルシウム 1.2 g、リン酸カルシウム 1.5 g 及び炭酸ストロンチウム 8 g を充分混合し、1,200℃の高温電気炉中で5時間保持しガラスを熔融させた。熔融後、冷却し、ボールミルを用い10時間粉碎し、200メッシュ（ASTM）ふるいを通過させた粉をガラス粉末とした。このガラス粉末 100 g に対してγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 10%のエチルアルコール溶液 20 g を加え乳鉢中で充分混合した後、蒸気乾燥器を用い 110℃で2時間乾燥したシラン処理フルオロアルミノシリケートガラス粉末

7.2 重量%

e 成分：ヒドロキシエチルメタクリレート

6 重量%

1, 6ヘキサジオールジメタクリレート

1.0 重量%

ジ-2-メタクリロキシエチル-2,2,4-トリエチルヘキサメチレンジカルバメート

8 重量%

f 成分：カンファークノン

2 重量%

N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート

2 重量%

を混合して、第2ペーストとした。

【0058】この第1ペーストを1.5 g、第2ペーストを1.5 g計り採り、練和紙とスバチュラを用いて10秒間練和した処、23℃室温で操作余裕時間は1分52秒であった。

【0059】次に第1ペーストを0.8 g、第2ペーストを2.3 g計り採り、実施例8と同様の練和操作を行い、10個の試料について実施例8と同様の試験を行った。結果を表1に示す。

【0060】

【比較例】比較例1

従来のグラスアイオノマーとして「フジ1」（ジーシー社製）を使用した。セメント粉末 1.8 g、液 1.0 g を練和紙上に計り採り、スバチュラを用いて粉成分を1/2山一つと1/4山二つに分割し、先ず初めに1/4を5秒間で液成分全体に練和し、続いてもう1/4を加え10秒間練和した。最後に、1/2山を15秒間で練和し、更に10秒間の練和操作を行うことで粉成分と液成分を充分混合させた。23℃室温で操作余裕時間は2分00秒であった。同様の練和を行い、10個の試料について実施例1と同様の試験を行った結果を表1に示す。

【0061】比較例2  
従来の光硬化型グラスアイオノマーとして「フジ11LC」（ジーシー社製）を使用した。セメント粉末 2.0 g、液 1.0 g を練和紙上に計り採り、スバチュラを用いて粉成分を1/2山一つと1/4山二つに分割し、先ず初めに1/4を5秒間で液成分全体に練和し、続いてもう1/4を加え10秒間練和した。最後に、1/2山を15秒間で練和し、更に10秒間の練和操作を行うことで粉成分と液成分を充分混合させた。23℃室温で操作余裕時間は2分00秒であった。同様の練和を行い、10個の試料について実施例1と同様の試験を行った結果を表1に示す。

【0062】

【0062】  
【表1】

	練和時間 (秒)	操作余裕時間 (分 秒)	曲げ強度 (MPa)	圧縮強度 (MPa)
実施例 1	10	2' 25"	71±3	166±4
実施例 2	10	2' 10"	77±5	187±8
実施例 3	10	2' 10"	83±5	202±6
実施例 4	10	1' 55"	98±6	217±6
実施例 5	10	2' 10"	87±6	195±5
実施例 6	10	2' 00"	104±4	215±6
実施例 7	10	2' 15"	102±5	205±5
実施例 8	10	——	85±5	193±5
実施例 9	10	——	102±3	201±4
実施例 10	10	——	69±5	177±6
実施例 11	10	1' 55"	65±5	168±5
実施例 12	10	2' 15"	95±4	198±6
実施例 13	10	2' 15"	92±4	190±5
実施例 14	10	2' 00"	67±4	175±6
実施例 15	10	1' 52"	84±4	184±6
比較例 1	40	2' 00"	5±5	168±39
比較例 2	40	2' 00"	49±11	173±25

## 【0063】

【発明の効果】以上に詳述した如く、本発明に係る歯科用ペースト系グラスアイオノマー組成物は、第1ペーストと第2ペーストとから成り、この両ペーストを混合することによって硬化する構成としたことにより、従来の粉成分と液成分とを使用する歯科用グラスアイオノマーセメントで行われていた煩雑で熟練を必要とする練和操作を必要とせず僅かな練和時間でも均一に練和を行うこ

とができ、従来と同等の操作余裕時間と圧縮強度とを持ち、特に曲げ強度においては非常に優れている歯科用ペースト系グラスアイオノマーセメント組成物であることが確認できた。このことは術者の熟練度に拘らず歯科用グラスアイオノマーセメント硬化物のバラツキを少なくし安定した物性を得ることが可能であることを示しており、その歯科分野に貢献する価値の非常に大きなものである。